

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-292482

(P2004-292482A)

(43) 公開日 平成16年10月21日 (2004. 10. 21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D <sup>42</sup> 11/00	C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 <sup>4</sup> J 2/01	B 4 1 M 5/00	2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00	B 4 1 J 3/04	4 J 0 3 9
	1 0 1 Y	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L

(全 5 0 頁)

(21) 出願番号 特願2003-82851 (P2003-82851)

(22) 出願日 平成15年3月25日 (2003. 3. 25)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)

バブルジェット

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用ブラックインク

(57) 【要約】

【課題】 画像品質の経時劣化耐性をも含めた画像の耐久性に優れ、かつ黒色画像の品質にも優れたインクジェット用ブラックインクを提供すること。

【解決手段】 水溶液の吸収の $\lambda_{max}$ が500nmから700nmにあり、該 $\lambda_{max}$ の吸光度を1.0に調整した希薄水溶液の分光吸収曲線の半値幅が100nm以上である染料の少なくとも1種を水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用ブラックインクであり、該ブラックインクの視覚反射濃度 ( $D_{vis}$ ) に基づく強制褪色速度定数 ( $k_{vis}$ ) が  $5.0 \times 10^{-2} [hour^{-1}]$  以下であり、かつ該インク中の遷移金属イオン含有量が、 $0.1 mmol/l$  以下であることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

水溶液の分光吸収の $\lambda_{\max}$ が500nmから700nmにあり、該 $\lambda_{\max}$ の吸光度を1.0に調整した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上である染料の少なくとも1種を水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用ブラックインクであり、該ブラックインクの視覚反射濃度( $D_{vis}$ )に基づく強制褪色速度定数( $k_{vis}$ )が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下であり、かつ該インク中の遷移金属イオン含有量が、 $0.1 \text{ mmol/l}$ 以下であることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。

ただし、強制褪色速度定数は、インクジェット用インクを用いてJISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字した印字面を、5ppmのオゾン発生を常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させたときの反射濃度が初期濃度値の80%となるまでの時間の逆数から求めた一次化学反応速度式の比例定数である。

## 【請求項2】

$\lambda_{\max}$ が350nmから500nmにある染料を少なくとも1種さらに含有することを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用ブラックインク。

## 【請求項3】

ステータスA赤、緑及び青の各フィルター光により測定したC、M、Y3色の各分光反射濃度( $D_R$ ,  $D_G$ ,  $D_B$ )に基づく3つの強制褪色速度定数( $k_R$ ,  $k_G$ ,  $k_B$ )のうちの最大値と最小値の比(R)が1.2以下となるインクであることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット用ブラックインク。

## 【請求項4】

インク中に含まれる染料種が、2種以上10種以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

## 【請求項5】

ブラックインクに含まれる少なくとも1つの染料の酸化電位が、1.0V(vs SCE)よりも貴であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

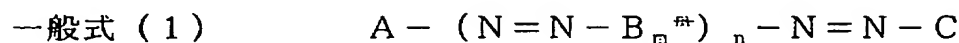
## 【請求項6】

ブラックインクに含まれる $\lambda_{\max}$ が500nm以上である染料のうち、少なくとも1つの染料の酸化電位が1.0V(vs SCE)よりも貴であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

## 【請求項7】

染料として、下記一般式(1)で表される化合物を使用することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

## 【化1】



式中、A、BおよびCはそれぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基、または複素環基を表す。m、nは0又は1以上の整数である。【請求項8】

$\lambda_{\max}$ が350nmから500nmにある染料として、上記一般式(1)で表される化合物を使用することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

## 【請求項9】

沸点が150℃以上の水溶性有機溶剤を使用することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、画像の耐久性ならびに黒色画像の品質に優れたインクジェット用ブラックイン

クに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電気力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インク組成物としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

10

#### 【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C. I.）番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相や堅牢性を両立させることは難しい。

20

#### 【0004】

インクジェット用のブラック染料としては、これまでフードブラック系染料、ナフトール系の直接アゾ染料、酸性アゾ染料などが広く公知である。

フードブラック系染料としては、C. I. Food Black 1、C. I. Food Black 2が代表的であり、これらをインクジェット用ブラックインクに使用する技術については、[特許文献1]～[特許文献3]に記載がある。

また、酸性アゾ染料としては、C. I. Acid Black 2、同31、同52、同140、同187等をインクジェット用ブラックインクに使用する技術について、[特許文献4]～[特許文献6]に記載がある。また直接アゾ染料としては、C. I. Direct Black 9、同17、同38、同51、同60、同102、同107、同122、同142、同154、同168等をインクジェット用ブラックインクに使用する技術について、[特許文献7]～[特許文献9]に記載がある。

30

通常、ブラックの色相を単独でカバーすることは難しく、短波の染料を併用することが好ましく行われている。

この短波染料としては、直接アゾ染料、酸性アゾ染料などが同様に広く公知であり、C. I. Acid Yellow 17、同23、同49、同194等、あるいはC. I. Direct Yellow 86、同120、同132、同144等をインクジェット用ブラックインクに使用する技術について、[特許文献10]～[特許文献13]に記載がある。これらの先行技術については、前記したインクジェット用インクの具備すべき要件について、なお十分でなく更なる改良が望まれている。

40

#### 【0005】

発明者らは、染料を用いるインクジェット用インクについて検討を進めてきた。しかしながら、水性のブラックインクは画像耐久性が低いという問題があることがわかった。また、カーボンブラックなどとは異なり、単独で文字などの印字品質の高い黒画像を得ることができるような黒染料はほとんどなく、数種の異なった吸収スペクトルを有する染料を混合して使用することが必要であることがわかった。しかしながらこの場合、混合する染料によって褪色速度が異なったり、ブロードな吸収特性を有する染料において褪色により吸収波形が変化したりすると、画像の黒色部やシャドー部の濃度や色見などの品質が著しく

50

損なわれることがわかった。とくに、水性のブラックインクについては、色相つまり黒のしまりと堅牢性とを向上させることが望まれている。すなわち、水性のブラックインクについては、色相つまり黒のしまりと堅牢性との両立がとくに困難でその解決が望まれている。

#### 【0006】

上記の従来技術に記載した特許文献は、下記の通りである。

##### 【特許文献1】

特開平2-36276号公報

##### 【特許文献2】

特開平2-233782号公報

10

##### 【特許文献3】

例えば特開平2-233783号公報

##### 【特許文献4】

特開昭60-108481号公報

##### 【特許文献5】

特開平2-36277号公報

##### 【特許文献6】

例えば特開平2-36278号公報

##### 【特許文献7】

特開昭56-139568号公報

20

##### 【特許文献8】

特開昭同61-285275号公報

##### 【特許文献9】

例えば特開平3-106974号公報

##### 【特許文献10】

特開平7-97541号公報

##### 【特許文献11】

WO97/16496号公報

##### 【特許文献12】

特開平10-158560号公報

30

##### 【特許文献13】

例えば特開平11-12514号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、画像品質の経時劣化耐性をも含めた画像の耐久性に優れ、かつ黒色画像の品質にも優れたインクジェット用ブラックインクを提供することである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に対して鋭意検討を加え、堅牢性に優れた染料を選択するのみでなく、インク組成物中の染料の吸収特性を適切に調整し、さらにインク組成物中の遷移金属イオン濃度をも調整して黒インクを設計することによって本発明の課題が達成されることを見出した。

40

すなわち、本発明の課題は、下記1～9項記載のインクジェット用ブラックインクによって達成された。

#### 【0009】

1) 水溶液の分光吸収の $\lambda_{max}$ が500nmから700nmにあり、該 $\lambda_{max}$ の吸光度を1.0に調整した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上である染料の少なくとも1種を水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用ブラックインクであり、該ブラックインクの視覚反射濃度 ( $D_{vis}$ ) に基づく強制褪色速度定数

50

( $k_{\text{max}}$ ) が  $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$  以下であり、かつ該インク中の遷移金属イオン含有量が、 $0.1 \text{ mmol/l}$  以下であることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。

ただし、強制褪色速度定数は、インクジェット用インクを用いて J I S コード 2223 の黒四角記号を 48 ポイントで印字した印字面を、5 ppm のオゾンで常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させたときの反射濃度が初期濃度値の 80% となるまでの時間の逆数から求めた一次化学反応速度式の比例定数である。

#### 【0010】

2)  $\lambda_{\text{max}}$  が 350 nm から 500 nm にある染料を少なくとも 1 種さらに含有することを特徴とする上記 1) に記載のインクジェット用ブラックインク。

10

3) ステータス A 赤、緑及び青の各フィルター光により測定した C, M, Y 3 色の各分光反射濃度 ( $D_R$ ,  $D_G$ ,  $D_B$ ) に基づく 3 つの強制褪色速度定数 ( $k_R$ ,  $k_G$ ,  $k_B$ ) のうちの最大値と最小値の比 (R) のいずれもが 1.2 以下となるインクであることを特徴とする上記 1) 又は 2) に記載のインクジェット用ブラックインク。

#### 【0011】

4) インク中に含まれる染料種が、2 種以上 10 種以下であることを特徴とする上記 1) ~ 3) のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

20

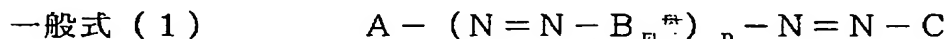
5) ブラックインクに含まれる少なくとも 1 つの染料の酸化電位が、1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする上記 1) ~ 4) のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

6) ブラックインクに含まれる  $\lambda_{\text{max}}$  が 500 nm 以上である染料のうち、少なくとも 1 つの染料の酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする上記 1) ~ 5) のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

7) 染料として、下記一般式 (1) で表される化合物を使用することを特徴とする上記 1) ~ 6) のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

#### 【0012】

##### 【化 2】



#### 【0013】

30

一般式 (1) において、A, B および C はそれぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基、または複素環基を表す。m, n は 0 又は 1 以上の整数である。

8)  $\lambda_{\text{max}}$  が 350 nm から 500 nm にある染料として、上記一般式 (1) で表される化合物を使用することを特徴とする上記 1) ~ 7) のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

9) 沸点が 150°C 以上の水溶性有機溶剤を使用することを特徴とする上記 1) ~ 8) のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

40

本発明のインクジェット用ブラックインクには、まず吸光度の分光極大値 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) が 500 nm から 700 nm にあり、該  $\lambda_{\text{max}}$  を 1.0 に調整した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100 nm 以上 (好ましくは 120 nm 以上 500 nm 以下、さらに好ましくは 120 nm 以上 350 nm 以下) である染料 (L) を使用する。

#### 【0015】

この染料 (L) 単独で、画像品質の高い「(しまりのよい) 黒」すなわち観察光源によらず、かつ B, G, R のいずれの色味も強調されにくい黒を実現できる場合は、この染料を単独でブラックインク用染料として使用することも可能であるが、通常はこの染料 (L) の吸収が低い領域をカバーする染料と併用するのが一般的である。とくにイエロー領域に主吸収を有する染料 (S) と併用するのが好ましい。また、さらに他の染料と併用してブ

50

ラックインクを作製することも可能である。

#### 【0016】

本発明においては、該染料を単独もしくは混合して水性媒体中に溶解または分散することによりブラックインクを作製するが、インクジェット用ブラックインクとして好ましい性能、すなわち、1) 耐候性に優れること、および/または、2) 褪色が進んでも黒のバランスが崩れにくいことを満足するために、下記の条件を満たすようなインクを作製する。

#### 【0017】

まず、該ブラックインクを用いてJISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字し、印字面の視覚反射濃度 ( $D_{vis}$ ) を初期濃度として規定する。視覚反射濃度測定用の視覚分光分布変調フィルターを搭載した反射濃度測定装置としては、たとえばX-Rite濃度測定機などを挙げることができる。ここで「黒」を濃度測定する場合、標準的な観察反射濃度として $D_{vis}$ による測定値を使用する。この印画物を、5ppmのオゾン発生を常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度 ( $D_{vis}$ ) が初期反射濃度値の80%となるまでの時間 ( $t$ ) から強制褪色速度定数 ( $k_{vis}$ ) を「 $0.8 = \exp(-k_{vis} \cdot t)$ 」なる一次化学反応速度式から求める。本発明では該速度定数 ( $k_{vis}$ ) が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$  以下であり、好ましくは $3.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$  以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$  以下となるようなインクを作製することが発明の目的に対して効果的である。(条件1)

#### 【0018】

また、該ブラックインクを用いてJISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字した上記印字面を、ステータスA赤、緑及び青の各フィルター光により測定したC、M、Y3色の反射濃度 ( $D_R$ ,  $D_G$ ,  $D_B$ ) を初期濃度とし、この印画物を上記の方法に従って5ppmのオゾン発生を常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、それぞれの反射濃度 ( $D_R$ ,  $D_G$ ,  $D_B$ ) が初期濃度値の80%となるまでの時間から同様にそれぞれの反射濃度に対応する強制褪色速度定数 ( $k_R$ ,  $k_G$ ,  $k_B$ ) が求められる。該3つの速度定数の最大値と最小値の比 ( $R$ ) を求めた場合 (たとえば $k_R$ が最大値で $k_G$ が最小値の場合、 $R = k_R / k_G$ である)、該比 ( $R$ ) が1.2以下、好ましくは1.1以下、さらに好ましくは1.05以下となるようなインクを作製することが発明の目的に対して効果的である。(条件2)

#### 【0019】

なお、上記で使用した「JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字した印字物」は、濃度測定に十分な大きさを与えるため、測定機のアパーチャーを十分にカバーする大きさに画像を印字したものである。

#### 【0020】

また、ブラックインクに使用する少なくとも1つの染料の酸化電位が1.00V (vs SCE) よりも貴、好ましくは1.10V (vs SCE) よりも貴、さらに好ましくは1.20V (vs SCE) よりも貴、最も好ましくは1.25V (vs SCE) よりも貴であり、その染料の少なくとも1つは $\lambda_{max}$ が500nm以上であることが好ましい。(条件3)

ここでいう酸化電位の測定法としては、染料を溶解した水溶液もしくは水混合溶媒系における滴水銀電極法 (直流ポーログラフ法)、サイクリックボルタンメトリー法 (CV)、回転リングディスク電極法、櫛形電位掃引による電流・電圧測定法等、種々の測定法が利用可能である。酸化電位の測定について具体的に説明する。酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  溶解し、上記測定法を用いていてSCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。また用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著「電気化学測定法」(1984年 技報堂出版社刊) 101~118ページに記載があ

10

20

30

40

50

る。

#### 【0021】

酸化電位の値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料（例えばハイドロキノン）を用いて校正することにより、測定された電位の値の再現性と物性値としての正確性を保証することができる。

#### 【0022】

本発明における酸化電位は、上記のいずれの方法によっても測定可能で一義的な値が得られるが、好ましい具体的方法としては、 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN, N-ジメチルホルムアミド中（化合物の濃度は $1 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）で、参照電極としてSCE（飽和カロメル電極）、作用極としてグラファイト電極、対極として白金電極を使用し、直流ポーラログラフイーにより測定した値を使用する。水溶性染料の場合では直接N, N-ジメチルホルムアミドに溶解しにくい場合があるが、その場合には出来る限り少量の水を用いて染料を溶解した後、含水量が2%以下となるようにN, N-ジメチルホルムアミドで希釈して測定する。

#### 【0023】

さらに、本発明のブラックインクとしては、前記一般式（1）に記載のアゾ染料を使用し、作製したものを好ましいインクとして挙げることができる。この一般式（1）で表されるアゾ染料の少なくとも一つは、 $\lambda_{\text{max}}$ が500nmから700nmにあり、 $\lambda_{\text{max}}$ の吸光度を1.0に調整した希薄溶液の吸収スペクトルの半値幅が100nm以上である染料（L）に該当するものを挙げることができる。これの他に、 $\lambda_{\text{max}}$ が350nmから500nmにある染料（S）も同様に一般式（1）の染料に該当するものを好ましい例として挙げることができる。好ましくは染料（L）の少なくとも1つが一般式（1）の染料であるが、特に好ましくは染料（L）（S）のいずれにおいても少なくとも1つが一般式（1）の染料であり、中でもインク中全染料の90質量%が一般式（1）の染料であることが好ましい。（条件4）

#### 【0024】

さらに本発明では、黒色を形成するために黒インクに使用する染料の数をインク中で2種以上10種以下とする。中でも好ましくは2種以上7種以下であり、もっとも好ましくは2種以上5種以下である。（条件5）

#### 【0025】

本発明で使用するブラックインクは、上記条件1を満たしており、好ましくは条件1及び2を満たすものであり、より好ましくは条件1～4を満たしており、条件1～5のすべてを満たすブラックインクが最も好ましい。

#### 【0026】

次に、一般式（1）で表される染料のうち、特に染料（L）に該当するものについて詳細に述べる。

#### 【0027】

一般式（1）中、A、BおよびCは、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよい複素環基を表す（AおよびCは一価の基であり、Bは二価の基である）。m、nは0以上の整数である。

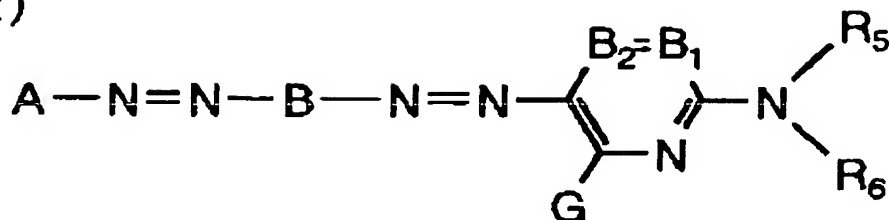
中でもm、nがそれぞれ1または2である化合物が好ましく、そのとき、A、BおよびCのうち少なくとも2つ以上は置換されていてもよい不飽和複素環基であることが好ましい。その中でも特に好ましいのはm、n=1であり、少なくともB、Cが不飽和複素環基の場合である。

一般式（1）で表されるアゾ染料は、特に下記一般式（2）で表される染料であることが好ましい。

#### 【0028】

#### 【化3】

## 一般式 (2)



## 【0029】

上記一般式 (2) 中、 $B_1$  および  $B_2$  は、各々  $=CR_1-$  および  $-CR_2=$  を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が  $=CR_1-$  または  $-CR_2=$  を表す。 10

$G$ 、 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。 20

$R_5$ 、 $R_6$  は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、 $R_5$ 、 $R_6$  が同時に水素原子であることはない。

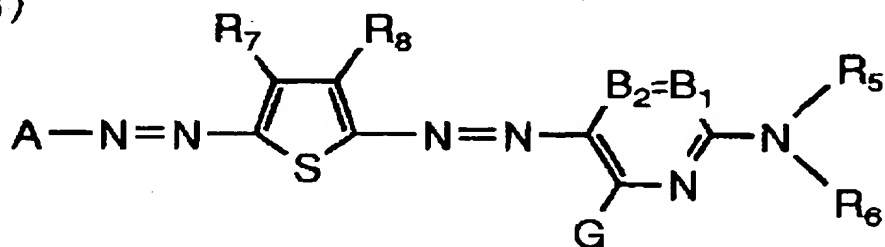
また、 $R_1$  と  $R_5$ 、あるいは  $R_2$  と  $R_6$  が結合して 5 乃至 6 員環を形成しても良い。

一般式 (2) で表されるアゾ染料は、さらに下記一般式 (3) で表される染料であることが好ましい。

## 【0030】

## 【化4】

## 一般式 (3)



## 【0031】

上記一般式 (3) 中  $R_7$  および  $R_8$  は、一般式 (2) の  $R_1$  と同義である。また、 $R_5$  および  $R_6$  は、一般式 (2) の  $R_5$  および  $R_6$  と同義である。

## 【0032】

次に、一般式 (1)、(2) および (3) の詳細について、さらに説明する。

以下の説明において、基、置換基は、既に説明したことが適用される。

一般式 (1) において、 $A$ 、 $B$ 、 $C$  は、それぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基 ( $A$ 、 $C$  は 1 価の芳香族基、例えばアリール基； $B$  は 2 価の芳香族基、例えばアリーレン基) または置換されていてもよい複素環基 ( $A$ 、 $C$  は 1 価の複素環基； $B$  は 2 価の複素環基) を表す。芳香族環の例としてはベンゼン環やナフタレン環をあげることができ、複 50



素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

置換基としてはアリアルゾ基または複素環アゾ基であってもよい。

また、A、B、Cの少なくとも二つは、好ましくは複素環である。

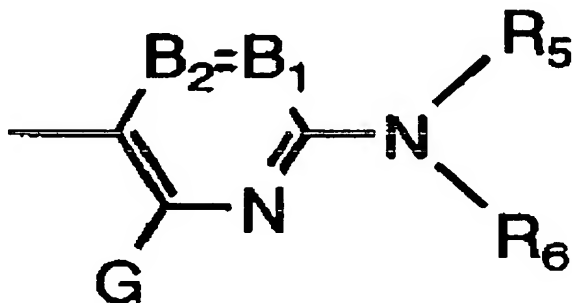
#### 【0033】

Cの好ましい複素環基として、下記一般式(4)で表される芳香族含窒素6員複素環基があげられる。Cが、下記一般式(4)で表される芳香族含窒素6員複素環基である場合は、一般式(1)は一般式(2)に相当する。

#### 【0034】

#### 【化5】

### 一般式(4)



#### 【0035】

一般式(4)において、 $B_1$ および $B_2$ は、各々 $=CR_1-$ および $-CR_2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_1-$ または $-CR_2=$ を表すが、各々 $=CR_1-$ 、 $-CR_2=$ を表すものがより好ましい。

#### 【0036】

一般式(2)、一般式(3)及び一般式(4)におけるG、 $R_1$ および $R_2$ 並びに $R_7$ および $R_8$ が表すそれぞれの基について、さらに述べる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1~20であることが好ましく、1~16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリアル部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

#### 【0037】

1価の芳香族基はアリアル基および置換アリアル基を意味する。アリアル基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。1価の芳香族基の炭素原子数は6~20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。1価の芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。2価の芳香族基は、これらの1価の芳香族基を2価にしたものであり、その例にはとしてフェニレン、p-トリレン、p-メトキシフェニレン、o-クロロフェニレンおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニレン、ナフチレンなどが含まれる。

#### 【0038】

複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂

10

20

30

40

50

肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましく、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。上記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

#### 【0039】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

#### 【0040】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

#### 【0041】

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

#### 【0042】

複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

上記アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。上記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。上記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

#### 【0043】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

#### 【0044】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。上記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

#### 【0045】

複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。上記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含ま

れる。

【0046】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0047】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0048】

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基を挙げることができる。

【0049】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0050】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0051】

アミノ基には、アルキル基、アリール基または複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基、さらにはアニリン基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換基を有する複素環アミノ基および無置換の複素環アミノ基が含まれる。複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

【0052】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換基のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0053】

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,

10

20

30

40

50

3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0054】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0055】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2~20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

10

【0056】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7~20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0057】

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1~20のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。これらスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニル-メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

20

【0058】

複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1~12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフেনスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

30

【0059】

複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基および無置換の複素環スルホニル基が含まれる。複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1~20の複素環スルホニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニル基の例には、2-チオフেনスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

【0060】

複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1~20の複素環スルフィニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

40

【0061】

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0062】

アルキルおよびアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルホニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルホニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニ

50

ル基を挙げることができる。

#### 【0063】

アルキルおよびアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルフィニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

#### 【0064】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

#### 【0065】

一般式（4）において、 $B_1$ および $B_2$ は、各々 $=CR_1-$ および $-CR_2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_1-$ または $-CR_2=$ を表すが、各々 $=CR_1-$ 、 $-CR_2=$ を表すものがより好ましい。

一般式（2）、一般式（3）及び一般式（4）における $R_5$ および $R_6$ が表すそれぞれの基について、さらに述べる。

$R_5$ 、 $R_6$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。

$R_5$ 、 $R_6$ で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していても良い。但し、 $R_5$ 、 $R_6$ が同時に水素原子であることはない。

#### 【0066】

$G$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

#### 【0067】

$G$ で表される置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても良い。

#### 【0068】

$R_1$ 、 $R_2$ で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シ

アノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していても良い。

$R_1$ と $R_5$ 、あるいは $R_5$ と $R_6$ が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

A、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、 $R_1$ 、 $R_2$ で挙げた置換基を挙げることができる。また、A、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、G上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。

置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

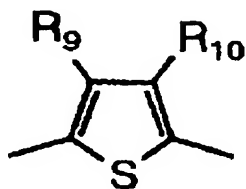
#### 【0069】

Bが環構造であるときの好ましい複素環としてはチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式（a）から（e）で表されるチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環が好ましい。なお、Bが（a）で表されるチオフェン環であり、Cが前記一般式（4）で表される構造であるときは、一般式（1）は一般式（3）に相当することになる。

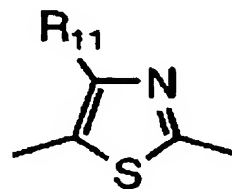
#### 【0070】

#### 【化6】

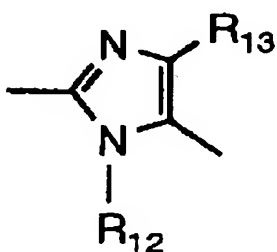
(a)



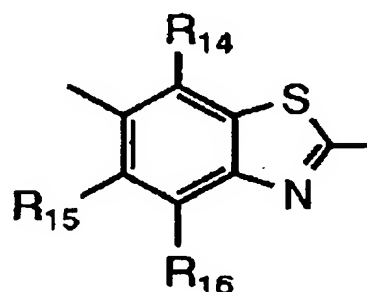
(b)



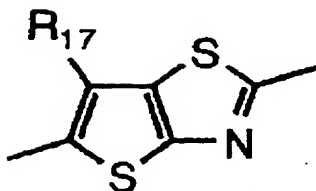
(c)



(d)



(e)



#### 【0071】

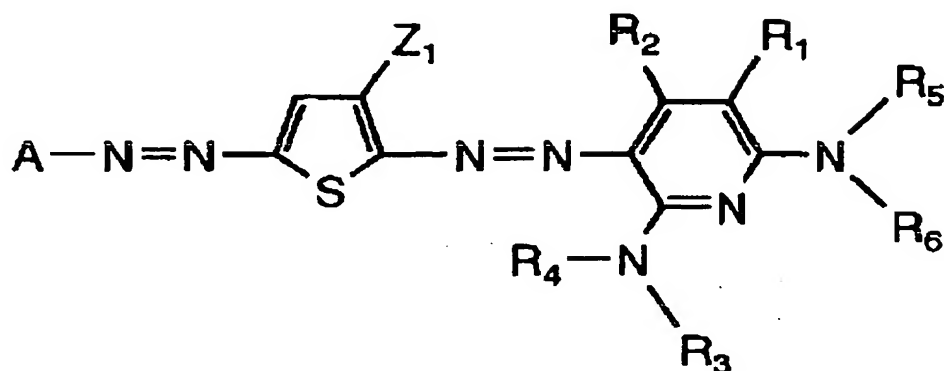
上記一般式 (a) から (e) において、 $R_3$  から  $R_7$  は、一般式 (2) における  $G$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  と同義の置換基を表す。

【0072】

本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式 (5) で表されるものである。

【化7】

## 一般式(5)



【0073】

式中、 $Z_1$  はハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。 $Z_1$  は、 $\sigma_p$  値が 0.30 以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45 以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60 以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0 を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数 2～20 のアシル基、炭素数 2～20 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～20 のアリールスルホニル基、炭素数 1～20 のカルバモイル基及び炭素数 1～20 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1～20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～20 のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0074】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は、一般式 (2) と同義である。 $R_3$ 、 $R_4$  は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

【0075】

一般式 (5) で説明した各基は更に置換基を有していても良い。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式 (2) で説明した置換基、 $G$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年に L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には  $\sigma_p$  値と  $\sigma_m$  値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数  $\sigma_p$  により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であつ

10

20

30

40

50

てもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(1)または(2)の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく $\sigma_p$ 値を使用する。本発明において、 $\sigma_p$ 値をこのような意味で使用する。

#### 【0076】

ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基)を例として挙げるができる。

ハメット $\sigma_p$ 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。

10

ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の $\sigma_p$ 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、およびヘテロ環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げるができる。

20

$\sigma_p$ 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

#### 【0077】

前記一般式(3)で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、 $R_6$ および $R_6$ として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 $R_6$ および $R_6$ が共に水素原子であることは無い。

30

Gとして、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

Aのうち、好ましくは芳香族基、ピリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環であり、さらには芳香族基、ピリジン環、イソチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、最も好ましくは芳香族基、ピリジン環、ベンゾチアゾール環である。

40

$B_1$ および $B_2$ が、それぞれ $=CR_1-$ 、 $-CR_2=$ であり、 $R_1$ 、 $R_2$ は、各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基である。

#### 【0078】

尚、前記一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

#### 【0079】

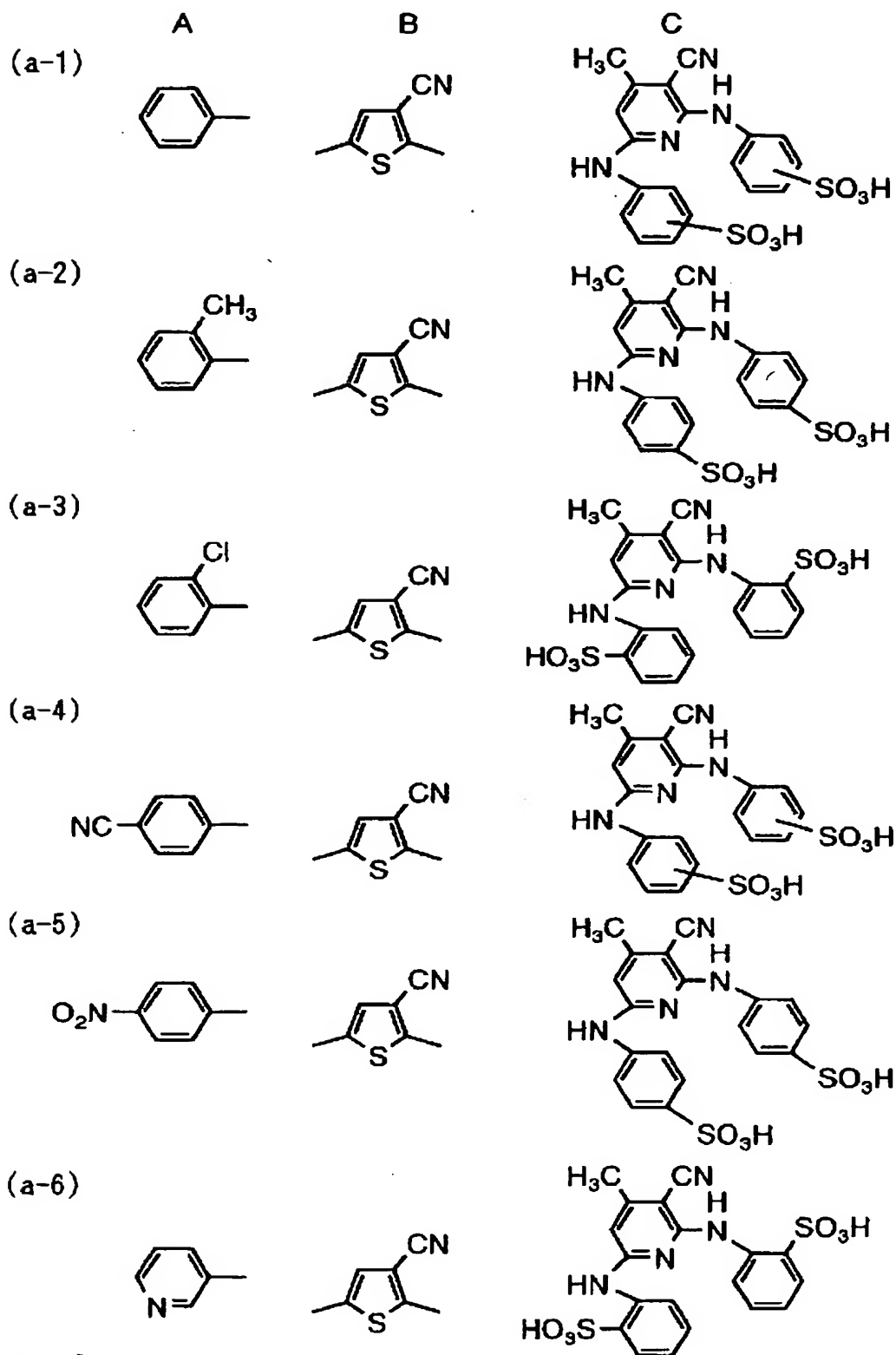
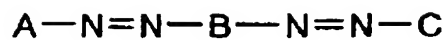
50



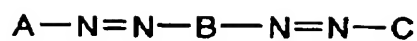
前記一般式（１）で表されるアゾ色素の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではなく、またカルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

【００８０】

【表１】



【0081】  
【表2】

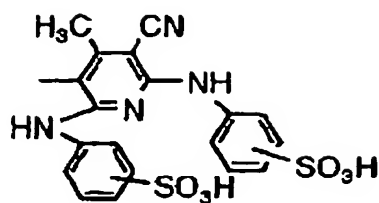
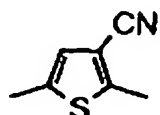
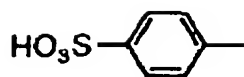


A

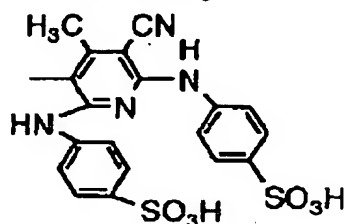
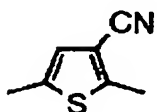
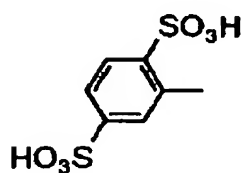
B

C

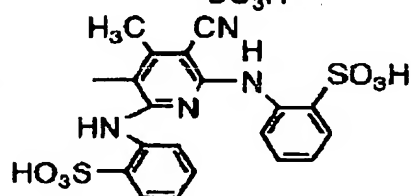
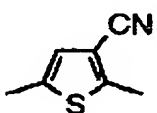
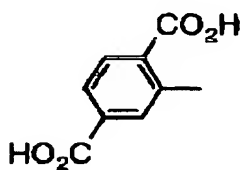
(b-1)



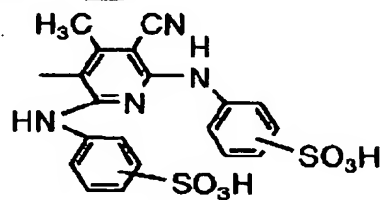
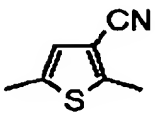
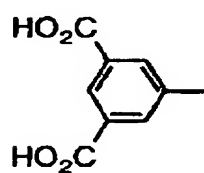
(b-2)



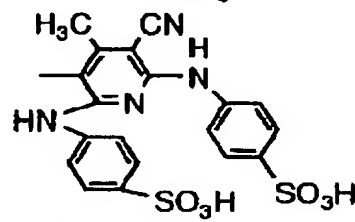
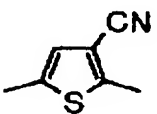
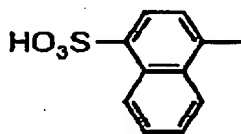
(b-3)



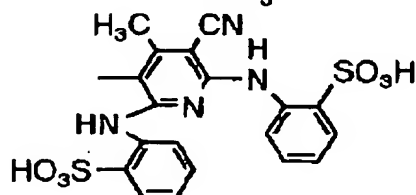
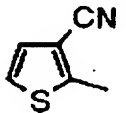
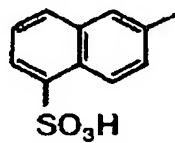
(b-4)



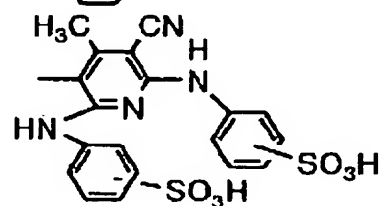
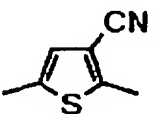
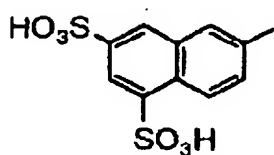
(b-5)



(b-6)

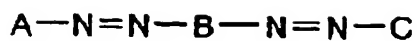


(b-7)



【0082】

【表3】

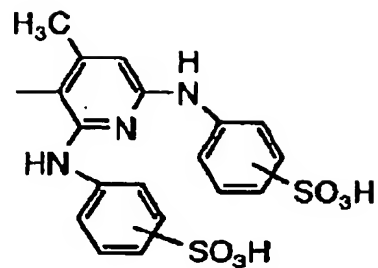
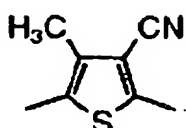
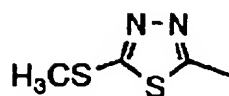


A

B

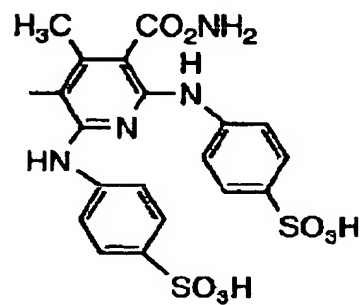
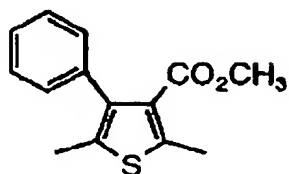
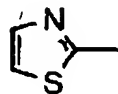
C

(c-1)



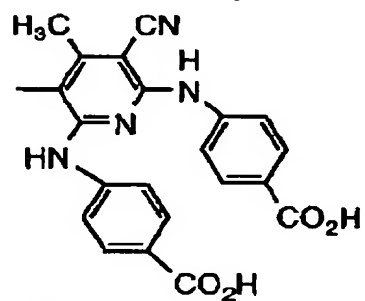
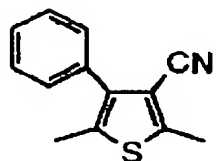
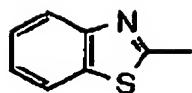
10

(c-2)

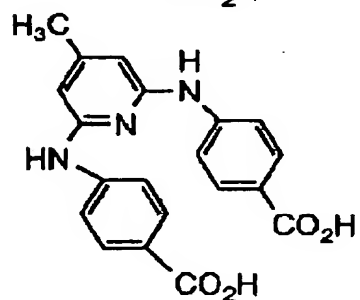
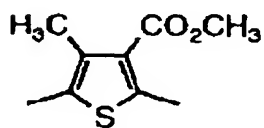
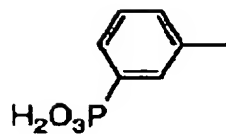


20

(c-3)

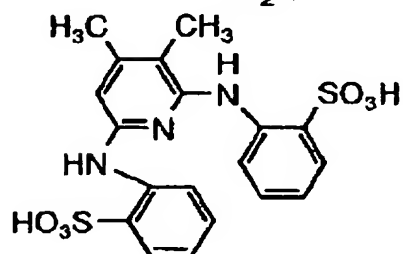
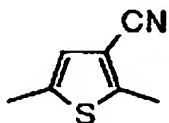
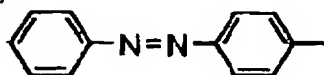


(c-4)



30

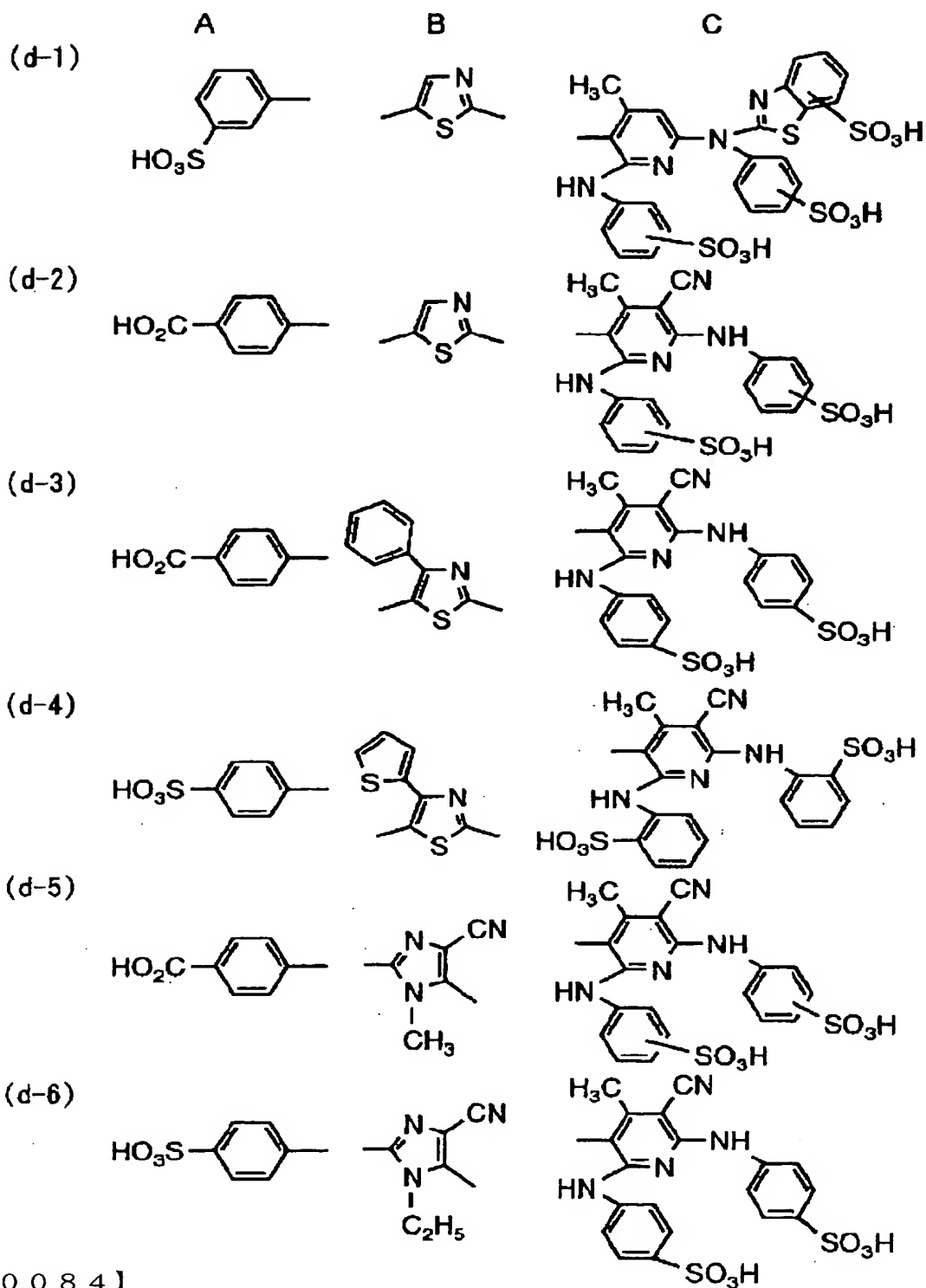
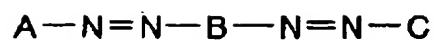
(c-5)



40

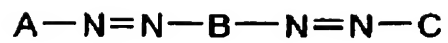
【0083】

【表4】



【0084】

【表5】

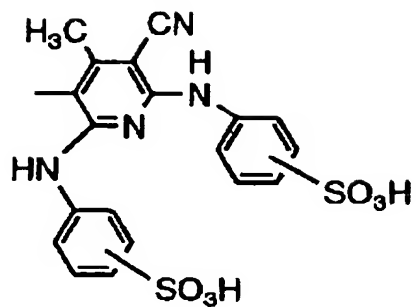
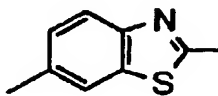
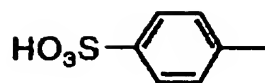


A

B

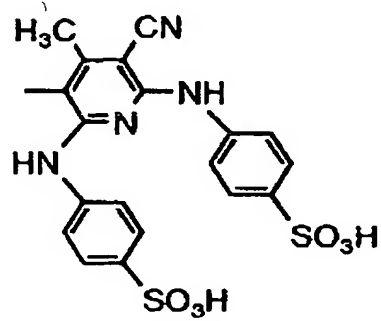
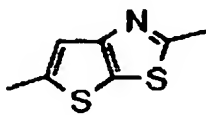
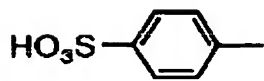
C

(e-1)



10

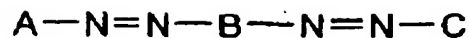
(e-2)



20

【0085】

【表6】

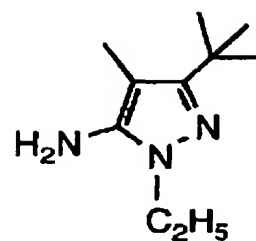
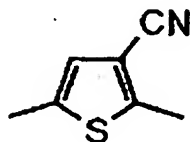
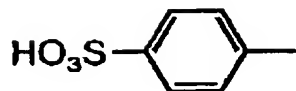


A

B

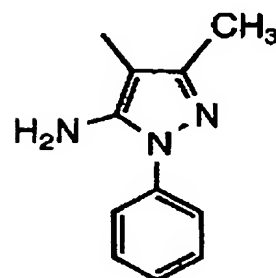
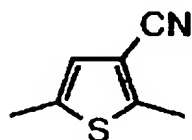
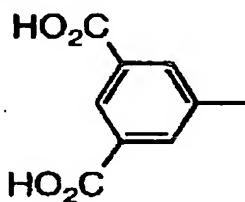
C

(f-1)



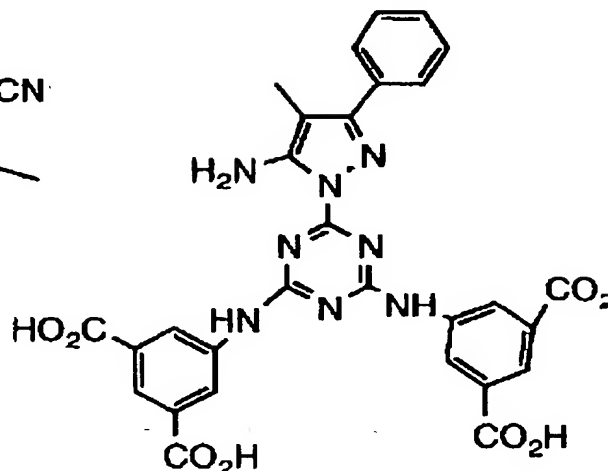
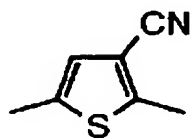
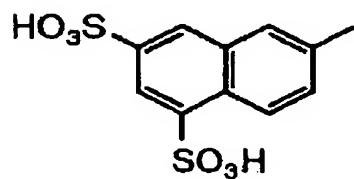
10

(f-2)



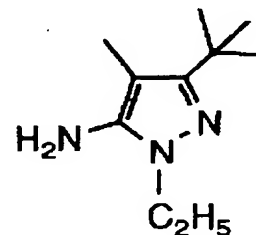
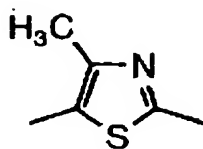
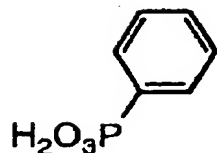
20

(f-3)



30

(f-4)



40

## 【0086】

前記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される色素は、ニトロシル硫酸などを存在させる常法によるジアゾ成分とカプラーとのカップリング反応によって合成することができる。主たる合成法としては、特願2002-113460号記載の方法により合成できる。

## 【0087】

この染料(L)単独で、画像品質の高い「(しまりのよい)黒」すなわち観察光源によら

50

ず、かつB、G、Rのいずれかの色調が強調されにくい黒を実現できる場合は、この染料を単独でブラックインク用染料として使用することも可能であるが、通常はこの染料の吸収が低い領域をカバーする染料と併用するのが一般的である。通常はイエロー領域に主吸収を有する染料や顔料と併用して、好ましい黒を実現する。イエロー染料としては通常使用されるアゾ色素、アゾメチン色素などに代表される直接染料や酸性染料等を使用することができる。顔料としては、ピグメント番号のついた一般的な顔料の水性分散物を併用することが可能である。中でも特に好ましいのは、先述した短波側染料(S)として、一般式(1)で表される染料を使用するのが好ましい。

#### 【0088】

一般式(1)で表される染料のうち、短波側染料(S)として好ましいものとしては、まず $m=n=0$ であるアゾ染料を挙げることができる。このとき、A、Cは好ましくは複素芳香族環である。次に好ましいものとしては、 $m=n=1$ であるアゾ染料である。なお、短波側染料(S)として好ましい一般式(1)で表される染料のA、B、Cが表す意味は、短波側染料(S)におけると同じで、前記したとおりである。

#### 【0089】

いずれの場合でも、前記酸化電位( $E_{ox}$ )は1.0V(vs SCE)である染料が好ましく、特に好ましくは、 $E_{ox}$ が1.2V(vs SCE)となる染料である。

#### 【0090】

また、さらに他の染料を併用してブラックインクを作製することも可能である。本発明のインクジェット用ブラックインクは、前記染料を全染料の合計量で0.2~25質量%含有し、好ましくは、0.5~15質量%含有する。好ましくは、インク中の全染料の50モル%以上が一般式(1)で表される染料である。

#### 【0091】

本発明のインクには、前記本発明に係る前記一般式(1)のブラック染料とともにフルカラーの画像の色調と階調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用することができる染料の例としては以下を挙げることができる。また、以下の染料はブラックインクと組み合わせられる各色インクにも用いることができる。

#### 【0092】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

#### 【0093】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さ



らにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

#### 【0094】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

10

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

#### 【0095】

また、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等の水溶性染料を併用することもできる。なかでも好ましいものとしては、

C. I.    ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

20

C. I.    ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C. I.    ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C. I.    ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

30

C. I.    ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C. I.    アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397

C. I.    アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、126

40

C. I.    アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227

C. I.    アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127：1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326

C. I.    アシッドブラック7、24、29、48、52：1、172

C. I.    リアクティブレッド3、13、17、19、21、22、23、24、29、

50

35、37、40、41、43、45、49、55

C. I. リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34

C. I. リアクティブイエロー2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42

C. I. リアクティブブルー2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38

C. I. リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34

C. I. ベーシックレッド12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46 10

C. I. ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48

C. I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40

C. I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C. I. ベーシックブラック8、等が挙げられる。

#### 【0096】

さらに、顔料を併用することもできる。

本発明のインクに用いることのできる顔料としては、市販のもの他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス (The Society of Dyers and Colourists 編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編 (1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版 (1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版 (1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger 共著による Industrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993年刊) 等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料 (アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料 (フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジクトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料 (酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料の C. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53 など、赤系顔料の C. I. Pigment Red 101, 108 など、青系顔料の C. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1 など、黒系顔料の C. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料の C. I. Pigment White 4, 6, 18, 21 などを挙げることもできる。

#### 【0097】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料 (たとえば C. I. Pigment Blue 60 など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料 (好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6 などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許 860475 号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16 である無金属フタロシアニン、中心金属が Zn、Ni、Ti であるフタロシアニンなど、中でも好ましいものは C. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン) が最も好ましい。

#### 【0098】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料 (好ましい例としては、C. I. Pigment 50

Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184)など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184)、キナクリドン系顔料(好ましい例としてはC.

I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC.

I. Pigment Red 122)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料(好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39)、ジオキサジン系顔料(例えばC. I. Pigment Violet 23、同37)、ジクトピロロピロール系顔料(例えばC. I. Pigment Red 254)、ペリレン顔料(例えばC. I. Pigment Violet 29)、アントラキノ系顔料(例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33)、チオインジゴ系(例えばC. I. Pigment Red 38、同88)が好ましく用いられる。

#### 【0099】

黄色顔料としては、アゾ顔料(好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの)、イソインドリン・イソインドリノン系顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など)、キノフタロン顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など)、フラパントロン顔料(例えばC. I. Pigment Yellow 24など)が好ましく用いられる。

#### 【0100】

黒顔料としては、無機顔料(好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト)やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料(C. I. Pigment Orange 13, 16など)や緑顔料(C. I. Pigment Green 7など)を使用してもよい。

#### 【0101】

本発明のインクに使用できる顔料は、上述の無処理の顔料であってもよいし、表面処理を施された顔料でもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど)を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

▲1▼ 金属石鹼の性質と応用(幸書房)

▲2▼ 印刷インキ印刷(CMC出版 1984)

▲3▼ 最新顔料応用技術(CMC出版 1986)

▲4▼ 米国特許5,554,739号、同5,571,311号

▲5▼ 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記▲4▼の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記▲5▼の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

#### 【0102】

本発明のインクにおいては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は

、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることができる。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。本発明のインクに使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01~10 $\mu$ mの範囲であることが好ましく、0.05~1 $\mu$ mであることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986)に記載がある。 10

#### 【0103】

本発明のインクジェット記録用インクは、インク組成物中に含まれる遷移金属イオンの含有量が0.1mmol/L以下であることをも特徴としている。インク用染料が水溶性染料である場合、溶解性を向上させるために金属塩とする場合が多いが、そのときに対カチオンとなる金属イオンがアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンであることが好ましい。特に好ましくは、アルカリ金属イオンであり、その中でもリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが好ましい。インク中に遷移金属イオンを含まないようにするには、染料の合成の過程で金属容器の使用を避けたり、染料原料中に金属イオンを含まない状態にしてからアルカリ金属塩としたり、遷移金属のマスク剤を合成時に添加して金属イオンを除去したり、生成した染料をイオン交換処理するなどの方法を取ることができる。 20

また、インク組成物を調製する際に、使用する溶媒から金属イオンを除去しておくことも重要である。特に主となる溶媒である水は、脱イオン水であることが好ましい。

本発明のインク中に含まれる遷移金属イオンの含有量は、0.1mmol/L以下、好ましくは0.01mmol/L以下、特に好ましくは0.001mmol/L以下であり、実質的に含有しないことが最も好ましい。

#### 【0104】

本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に前記の染料(又は顔料)、例えば一般式(1)で表わされる染料)と、好ましくは界面活性剤とを溶解または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水、もしくは水に必要な応じて水混和性有機溶剤などの溶剤、あるいはさらに湿潤剤、安定剤、防腐剤等の成分を添加したものを意味する。 30

#### 【0105】

本発明のインク液を調液する際には、前記染料が水溶性の場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。 40

#### 【0106】

本発明のインクジェット記録用インクに界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル 50

、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

#### 【0107】

界面活性剤の含有量はインクに対して0.001～20質量%、好ましくは0.005～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量である。

#### 【0108】

本発明において用いることができる上記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0109】

本発明で用いられる染料（又は顔料）が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N,N-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリアルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリアルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ

ー5-tert-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用する。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

#### 【0110】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び/またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で0.01~3.0倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用する。

#### 【0111】

本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類(例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート)、アルコール類(例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール)、ケトン類

(例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、アミド類(例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン)、エーテル類(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン)等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0112】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の成分を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。なお、本発明に用いるイエロー染料が水溶性で、成分が油溶性の場合にも前記乳化法を適用し得る。

#### 【0113】

乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNO L S (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

#### 【0114】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは-SO<sub>3</sub>-、-COO-を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

#### 【0115】

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒径で好ましくは1 μm以下、より好ましくは5~100 nmである。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417~418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が0.1~1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒径測定機(例えば、マイクロトラックUPA(日機装(株)製))で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好まし



い。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学（室井 宗一著 高分子刊行会）」の119ページに記載がある。

#### 【0116】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな支障があることが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出の偏りを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク1 $\mu$ l中で5 $\mu$ m以上の粒子を10個以下、1 $\mu$ m以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

10

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種成分を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

#### 【0117】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

20

高圧ホモジナイザーは、米国特許4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。

また、近年になって米国特許5720551号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）があげられる。

#### 【0118】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。

30

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の成分を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

40

#### 【0119】

なお、インクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

#### 【0120】

本発明で得られたインクジェット記録用インクには、インクに種々の機能を付与するための機能性成分を含有させることができる。例えば、機能性成分としては、前記した各種溶媒、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調

50



整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等が挙げられ、本発明のインクは、これらを適宜選択して適量使用することができる。これら機能性成分は一種の化合物で一つ又は二つ以上の機能を発揮し得るものも含む。従って、以下の機能性成分の配合割合において、機能が重複する場合の機能性成分の取り扱い、その化合物を各機能性成分に独立に算入させるものとする。

#### 【0121】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

#### 【0122】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

#### 【0123】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

#### 【0124】

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤として、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる（ただし、金属錯体系の場合は、インク中でイオン解離可能な遷移金属の解離形の濃度が前記した遷移金属含有量の規定以下の量である）。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137

頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

#### 【0125】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

#### 【0126】

本発明に使用されるpH調整剤はpH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、25℃でのインクのpHが8~11に調整されていることが好ましい。pHが8未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

塩基性化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウムなどの無機化合物やアンモニア水、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ピペリジン、ジアザビスシクロオクタン、ジアザビスシクロウンデセン、ピリジン、キノリン、ピコリン、ルチジン、コリジン等の有機塩基を使用することも可能である。

酸性化合物としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸、酒石酸、安息香酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、サッカリン酸、フタル酸、ピコリン酸、キノリン酸等の有機化合物を使用することもできる。

#### 【0127】

本発明のインクの伝導度は0.01~10S/mの範囲である。中でも好ましい範囲は伝導度が0.05~5S/mの範囲である。

伝導度の測定方法は、市販の飽和塩化カリウムを用いた電極法により測定可能である。伝導度は主に水系溶液中のイオン濃度によってコントロール可能である。塩濃度が高い場合、限外濾過膜などを用いて脱塩することができる。また、塩等を加えて伝導度調節する場合、種々の有機物塩や無機物塩を添加することにより調節することができる。

無機物塩としては、ハロゲン化物カリウム、ハロゲン化物ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウム、ホウ酸、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、サッカリン酸カリウム、フタル酸カリウム、ピコリン酸ナトリウム等の有機化合物を使用することもできる。

また、後述される水性媒体の成分を選定することによっても伝導度を調整し得る。

#### 【0128】

本発明のインク粘度は、25℃において1~20mPa・sであることが好ましい。更に好ましくは2~15mPa・sであり、特に好ましくは2~10mPa・sである。30mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1mPa・

s 未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）—材料の開発動向・展望調査—」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

10

#### 【0129】

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により25℃にて測定した。粘度の単位はパスカル秒(Pa・s)であるが、通常はミリパスカル秒(mPa・s)を用いる。

#### 【0130】

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、25℃において20～50mN/mであることが好ましく、20～40mN/mであることが更に好ましい。表面張力が50mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を20mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

20

表面張力を調整する目的で、前記カチオン、アニオン、ノニオン系並びにベタイン系の各種界面活性剤を添加することができる。また、界面活性剤は2種以上を併用することができる。

#### 【0131】

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、静的表面張力測定法として、垂直板法を用いている。

ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊るすと、液体と板との接する長さに沿って液体の表面張力が下向きに働く。この力を上向きの力で釣り合わせて表面張力を測定することが出来る。

30

#### 【0132】

また、動的表面張力測定法としては、例えば、「新実験化学講座、第18巻、界面とコロイド」[(株)丸善、p. 69～90(1977)]に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法などが知られており、さらに、特開平3-2064号公報に記載されるような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法について説明する。

#### 【0133】

攪拌して均一となった溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート（気泡の生成速度）を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤分子が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧（表面張力）が検出出来る。好ましい動的表面張力測定としては、大小二本のプローブを用いて溶液中で気泡を生成させ、二本のプローブの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出する方法を挙げることができる。

40

#### 【0134】

本発明のインク中における不揮発性成分は、インクの全量の10～70質量%であることがインクの吐出安定性やプリント画質、画像の各種堅牢性や印字後の画像の滲みと印字面のべたつき低減の点で好ましく、20～60質量%であることがインクの吐出安定性や印

50

字後の画像の滲みの低減の点でさらに好ましい。

ここで、不揮発性成分とは、1気圧のもとでの沸点が150℃以上の液体や固体成分、高分子量成分を意味する。インクジェット用インクの不揮発性成分は、染料、高沸点溶媒、必要により添加されるポリマーラテックス、界面活性剤、染料安定化剤、防黴剤、緩衝剤などであり、これら不揮発性成分の多くは、染料安定化剤以外ではインクの分散安定性を低下させ、また印字後にもインクジェット受像紙上に存在するため、受像紙での染料の会合による安定化を阻害し、画像部の各種堅牢性や高湿度条件下での画像の滲みを悪化させる性質を有している。

#### 【0135】

本発明においては高分子量化合物を含有することも可能である。ここで高分子量化合物とは、インク中に含まれている数平均分子量が5000以上のすべての高分子化合物を指す。これらの高分子化合物としては水性媒体中に実質的に溶解する水溶性高分子化合物や、ポリマーラテックス、ポリマーエマルジョンなどの水分散性高分子化合物、さらには補助溶剤として使用する多価アルコールに溶解するアルコール可溶性高分子化合物などが挙げられるが、実質的にインク液中に均一に溶解又は分散するものであれば、いずれも本発明における高分子量化合物に含まれる。

#### 【0136】

水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどのポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、多糖類、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチンなどの天然水溶性高分子、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体などの水性アクリル樹脂、水性アルキッド樹脂、分子内に $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 基を有し、実質的に水性媒体中に溶解する水溶性高分子化合物が挙げられる。また、ポリマーラテックスとしては、スチレン-ブタジエンラテックス、スチレン-アクリルラテックスやポリウレタンラテックスなどが挙げられる。さらに、ポリマーエマルジョンとしては、アクリルエマルジョンなどが挙げられる。これらの水溶性高分子化合物は単独でも2種以上併用して用いることもできる。

#### 【0137】

水溶性高分子化合物は、すでに述べたように粘度調整剤として、吐出特性の良好な粘度領域にインクの粘度を調節するために使用されるが、その添加量が多いとインクの粘度が高くなってインク液の吐出安定性が低下し、インクが経時したときに沈殿物によってノズルがつまり易くなる。

粘度調整剤の高分子化合物の添加量は、添加する化合物の分子量にもよるが（高分子量のものほど添加量は少なくて済む）、インク全量に対して添加量を0～5質量%、好ましくは0～3質量%、より好ましくは0～1質量%である。

#### 【0138】

また本発明のインクでは分散剤、分散安定剤としての寄与からも上述のカチオン、アニオン、ノニオン系並びにベタイン系の各種界面活性剤を用い、消泡剤としてフッ素系、シリコーン系化合物を用い、またEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

#### 【0139】

本発明に用いられる反射型メディアについて説明する。反射型メディアとしては、記録紙及び記録フィルム等が挙げられる。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。支持体としては、これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250μm、坪量は10～250g/m<sup>2</sup>が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて本発明のインクを受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

#### 【0140】

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法（気相法）によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。

#### 【0141】

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平10-81064号、同10-119423、同10-157277、同10-217601、同11-348409、特開2001-138621、同2000-43401、同2000-211235、同2000-309157、同2001-96897、同2001-138627、特開平11-91242、同8-2087、同8-2090、同8-2091、同8-2093、同8-174992、同11-192777、特開2001-301314などに開示されたものを用いることができる。

#### 【0142】

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

#### 【0143】

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

#### 【0144】

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3

148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

#### 【0145】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

#### 【0146】

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等があげられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものがあげられる。

#### 【0147】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

#### 【0148】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号に記載されている材料などを用いることができる。

#### 【0149】

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

#### 【0150】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、

炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

#### 【0151】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

10

#### 【0152】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

20

#### 【0153】

本発明のインクに適用されるインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

30

#### 【0154】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

#### 【0155】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

40

#### 【0156】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

#### 【0157】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像ののみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的

50



なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

#### 【0158】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

#### 【0159】

インクの製造において、染料などの添加物の溶解工程等に超音波振動を加えることもできる。

超音波振動とは、インクが記録ヘッドで加えられる圧力によって気泡を発生することを防止するため、記録ヘッドで受けるエネルギーと同等かそれ以上の超音波エネルギーを予めインクの製造工程中に加えて気泡を除去しておくものである。 10

超音波振動は、通常、振動数20kHz以上、好ましくは40kHz以上、より好ましくは50kHzの超音波である。また超音波振動により液に加えられるエネルギーは、通常、 $2 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、好ましくは $5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以上である。また、超音波振動の付与時間としては、通常、10分～1時間程度である。

超音波振動を加える工程は、染料を媒体に投入以降であれば何時行っても効果を示す。完成後のインクを一旦保存した後に超音波振動を加えても効果を示す。しかし、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する際に超音波振動を付加することが、気泡除去の効果がより大きく、尚且つ超音波振動により色素の媒体への溶解及び／又は分散が促進されるので好ましい。 20

即ち、上記少なくとも超音波振動を加える工程は、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する工程中でもその工程後であってもいずれの場合にも行うことができる。換言すれば、上記少なくとも超音波振動を加える工程は、インク調製後に製品となるまでの間に任意に1回以上行うことができる。

#### 【0160】

実施の形態としては媒体中に溶解及び／又は分散する工程は、前記染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程と、残余の媒体を混合する工程とを有することが好ましく、上記少なくともいずれかの工程に超音波振動を加えることが好ましく、染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程に少なくとも超音波振動を加えることが更に好ましい。 30

上記残余の溶媒を混合する工程は、単独工程でも複数工程でもよい。

また、本発明によるインク製造に加熱脱気あるいは減圧脱気を併用することは、インク中の気泡除去の効果を上げるので好ましい。加熱脱気工程あるいは減圧脱気工程は、残余の媒体を混合する工程と同時にまたはその後に実施することが好ましい。

超音波振動を加える工程における、超音波振動発生手段としては、超音波分散機等の公知の装置が挙げられる。

#### 【0161】

本発明のインクを作製する際には、さらに調液した後に行われる、濾過により固形分であるゴミを除く工程が重要である。この作業には濾過フィルターを使用するが、このときの濾過フィルターとは、有効径が $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下 $0.05 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下 $0.25 \mu\text{m}$ 以上のフィルターを用いる。フィルターの材質としては種々のものが使用できるが、特に水溶性染料のインクの場合には、水系の溶媒用に作製されたフィルターを用いるのが好ましい。中でも特にゴミの出にくい、ポリマー材料で作製されたフィルターを用いるのが好ましい。濾過法としては送液によりフィルターを通過させてもよいし、加圧濾過、減圧濾過のいずれの方法も利用可能である。 40

この濾過後には溶液中に空気を取り込むことが多い。この空気に起因する泡もインクジェット記録において画像の乱れの原因となることが多いため、前述の脱泡工程を別途設けることが好ましい。脱泡の方法としては、濾過後の溶液を静置してもよいし、市販の装置などを用いた超音波脱泡や減圧脱泡等種々の方法が利用可能である。超音波による脱泡の場 50



合は、好ましくは30秒～2時間、より好ましくは5分～1時間程度脱泡操作を行うとよい。

これらの作業は、作業時におけるゴミの混入を防ぐため、クリーンルームもしくはクリーンベンチなどのスペースを利用して行うことが好ましい。本発明では特にクリーン度としてクラス1000以下のスペースにおいてこの作業を行うことが好ましい。ここで「クリーン度」とは、ダストカウンターにより測定される値を指す。

#### 【0162】

本発明におけるインクの記録材料上への打滴体積は0.1p1以上100p1以下である。打滴体積の好ましい範囲は0.5p1以上50p1以下であり、特に好ましい範囲は2p1以上50p1以下である。

10

#### 【0163】

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。インクの打滴体積の制御は主にプリントヘッドにより行われる。

20

#### 【0164】

例えばサーマルインクジェット方式の場合、プリントヘッドの構造で打滴体積を制御することが可能である。すなわち、インク室、加熱部、ノズルの大きさを変えることにより、所望のサイズで打滴することができる。またサーマルインクジェット方式であっても、加熱部やノズルの大きさが異なる複数のプリントヘッドを持たせることで、複数サイズの打滴を実現することも可能である。

ピエゾ素子を用いたドロップオンデマンド方式の場合、サーマルインクジェット方式と同様にプリントヘッドの構造上打滴体積を変えることも可能であるが、後述するようにピエゾ素子を駆動する駆動信号の波形を制御することにより、同じ構造のプリントヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

30

#### 【0165】

本発明においてインクを、記録材料へ打滴するときの吐出周波数は1KHz以上である。写真のように、高画質の画像を記録するためには、小さいインク滴で鮮鋭度の高い画像を再現するため、打滴密度を600dpi（1インチあたりのドット数）以上とする必要がある。

一方、インクを複数のノズルを有するヘッドで打滴するにあたり、記録紙とヘッドが互いに直交する方向に移動して記録するタイプでは同時に駆動できるヘッドの数は数十から200程度であり、ラインヘッドと呼ばれるヘッドが固定されたタイプでも数百であるという制約がある。これは駆動電力に制約があることや、ヘッドでの発熱が画像に影響を及ぼすため、多数のヘッドノズルを同時に駆動できないためである。

40

ここで駆動周波数を高くすることにより、記録速度を上げることが可能である。

打滴周波数を制御するには、サーマルインクジェット方式の場合、ヘッドを加熱するヘッド駆動信号の周波数を制御することで可能である。

ピエゾ方式の場合、ピエゾを駆動する信号の周波数を制御することで可能である。

ピエゾヘッドの駆動に関して説明する。プリントすべき画像信号はプリンタ制御部により、打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数が決定され、プリントヘッドを駆動する信号が作成される。駆動信号はプリントヘッドに供給される。ピエゾを駆動する信号により打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数が制御される。ここで打滴サイズと打滴速度は駆動波形の形状と振幅で決定され、周波数は信号の繰返し周期で決定される。

50

この打滴周波数を10kHzに設定すると、100マイクロ秒ごとにヘッドは駆動され、400マイクロ秒で1ラインの記録が終了する。記録紙の移動速度を400マイクロ秒に1/600インチすなわち約42ミクロン移動するように設定することにより、1.2秒に1枚の速度でプリントすることが出来る。

#### 【0166】

本発明の印刷装置の構成、プリンタの構成に関しては、たとえば特開平11-170527に開示されるような様態が好適である。また、インクカートリッジに関しては、たとえば特開平5-229133に開示されるものが好適である。吸引およびその際に印字ヘッド28を覆うキャップ等の構成に関しては、たとえば特開平7-276671に開示されるものが好適である。また、ヘッド近傍には特開平9-277552に開示されるような気泡を排除するためのフィルタを備えることが好適である。

また、ノズルの表面は特願2001-016738に記載されるような撥水処理を施すことが好適である。用途としては、コンピュータと接続されるプリンタであってもよいし、写真をプリントすることに特化した装置であってもよい。

本発明のインクジェット記録方法は、上記一般式(1)で表される少なくとも1種の染料を、水性媒体中に溶解および/または分散してなるインクジェット記録用インクを、記録材料へ打滴するときの平均打滴速度が2m/sec以上、好ましくは5m/sec以上であることが特徴である。

打滴速度を制御するには、ヘッドを駆動する波形の形状と振幅を制御することにより行う。

また複数の駆動波形を使い分けることにより、同じヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

#### 【0167】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

##### (実施例)

下記の成分に水を加え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルタで減圧濾過してブラックインク液Bk-101を調製した。このとき、Bk-101中の重金属イオン濃度を原子吸光法によって測定したところ、0.07mmol/lの鉄イオンが検出された。他にも微量の遷移金属イオンが検出され、遷移金属イオンの総和は0.09mmol/lとなった。

#### 【0168】

〔ブラックインク Bk-101処方〕

##### (固形分)

本発明のブラック染料 (L:長波側) (BL-1) 90g/l

尿素

10g/l

##### (液体成分)

ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGB) 120g/l

グリセリン (GR) 125g/l

ジエチレングリコール (DEG) 100g/l

2-ピロリドン

35g/l

トリエタノールアミン (TEA) 8g/l

サーフィノールSTG (SW) 10g/l

#### 【0169】

ここで使用したブラック染料 (BL-1) の酸化電位 (E<sub>ox</sub>) は、染料の1mmol/l水溶液を用いた滴下水銀電極法、サイクリックボルタンメトリー法、ならびに回転リングディスク電極法のいずれの測定法においても、1.0V (vs SCE) 以上であった。

これらのインクに対して、比較染料として、次の２種の染料他を用いたブラックインクも同様に作製した。（添加物組成は同様）

【０１７０】

１）酸化電位（ $E_{ox}$ ）が１．０Ｖ（ $v.s.$  SCE）以下である長波側ブラック染料（Ａ）

２） $\lambda_{max}$ の吸光度を１．０に調整した希薄溶液の分光吸収曲線の半値幅が１００nm以下の長波側ブラック染料（Ｂ）

３）酸化電位（ $E_{ox}$ ）が１．０Ｖ（ $v.s.$  SCE）以下である短波側ブラック染料（Ｃ）

４）酸化電位（ $E_{ox}$ ）が１．０Ｖ（ $v.s.$  SCE）以上で、 $\lambda_{max}$ の吸光度を１．０に調整した希薄溶液の分光吸収曲線の半値幅及び強制褪色速度定数の本発明の規定を満たす長波側ブラック染料（ＢＬ－２～８） 10

５）酸化電位（ $E_{ox}$ ）が１．０Ｖ（ $v.s.$  SCE）以上で、 $\lambda_{max}$ の吸光度を１．０に調整した希薄溶液の分光吸収曲線の半値幅及び強制褪色速度定数の本発明の規定を満たす短波側ブラック染料（ＢＳ－１～３）

【０１７１】

なお、長波側ブラック染料（Ｂ）の酸化電位も１．０Ｖ（ $v.s.$  SCE）以下であった。また、Ｂｋ－１０１中の重金属イオン濃度及び鉄イオン濃度測定と同じく原子吸光法によってＢｋ－１０２～Ｂｋ－１１０中の重金属イオン濃度及び鉄イオン濃度測定したところ、いずれの試料も鉄イオン濃度は０．０６～０．０８mmol/lの範囲で、遷移金属イオン濃度の総和は０．０８～０．１０mmol/lの範囲であった。 20

また、インクの比較タイプとしてエプソン（株）社製のPM-950Cのブラックインクカートリッジを使用した。

【０１７２】

【表 7】

No.	ブラック染料
PM-950C(Bk) (比較例)	—
Bk-101(比較例)	BL-1
Bk-102(比較例)	BL-2
Bk-103(比較例)	A, C
Bk-104(比較例)	B, C
Bk-105(比較例)	BL-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, BS-1, 2, 3
Bk-106(本発明)	BL-1, 2 BS-1
Bk-107(本発明)	BL-1, BS-2
Bk-108(本発明)	BL-1, 3, 6, BS-1, 3
Bk-109(本発明)	BL-3, 7, BS-1
Bk-110(本発明)	BL-1, 2, BS-1, 3

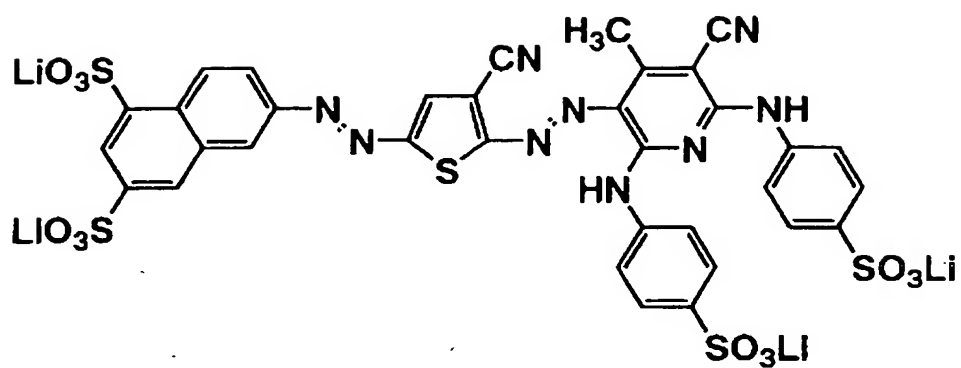
30

40

【０１７３】

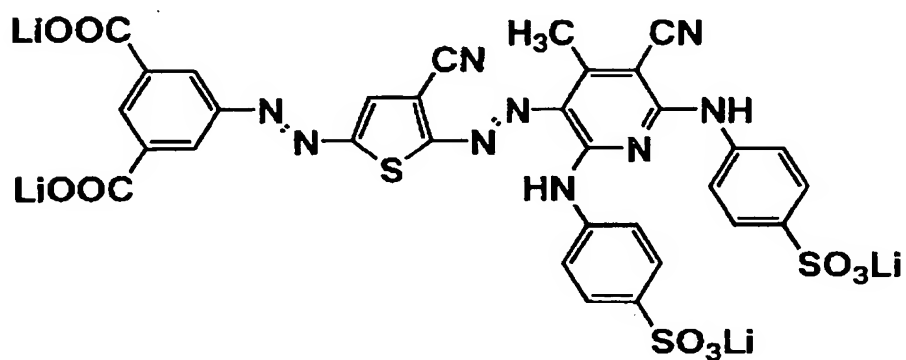
【化 8】

BL-1



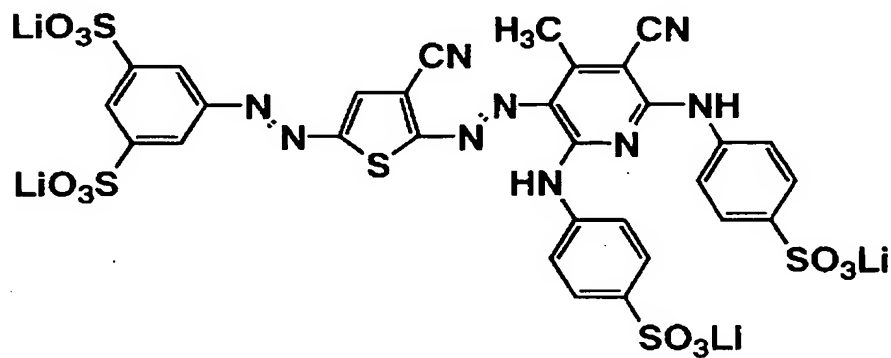
10

BL-2



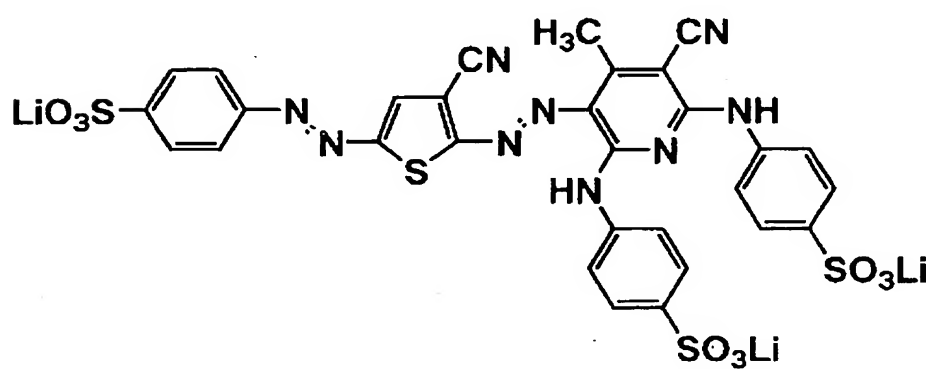
20

BL-3



30

BL-4

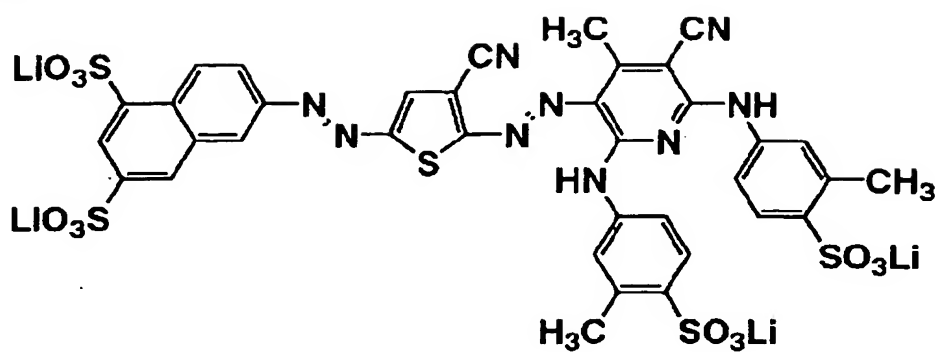


40

【0174】  
【化9】

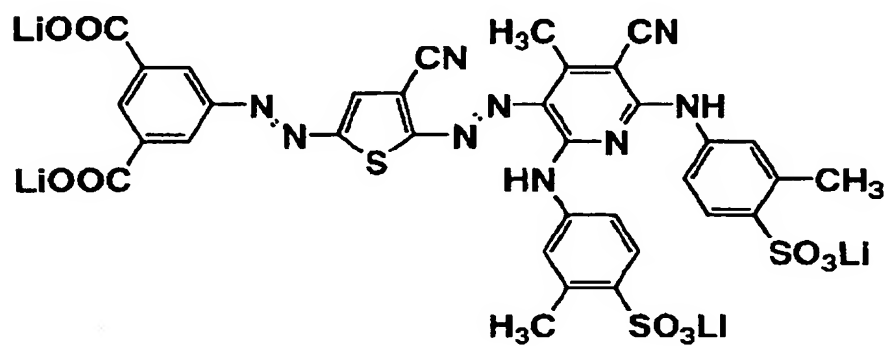
50

BL-5



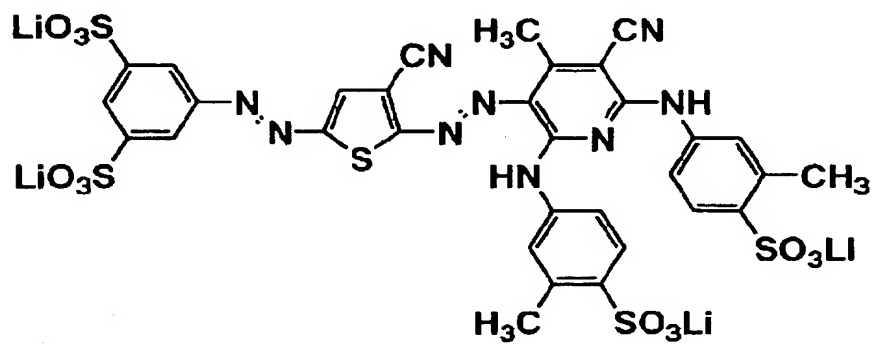
10

BL-6



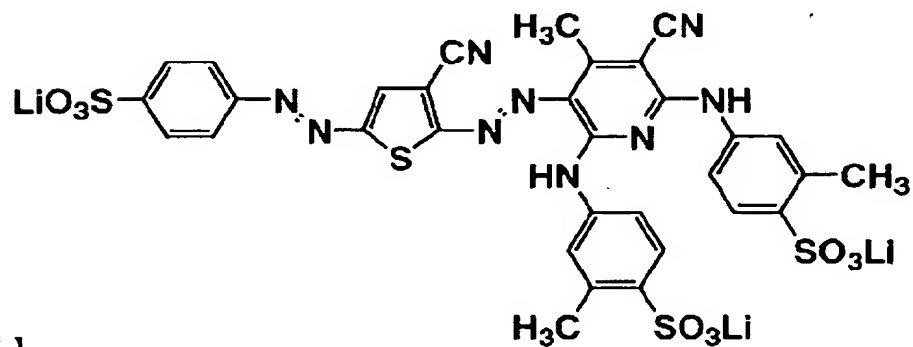
20

BL-7



30

BL-8

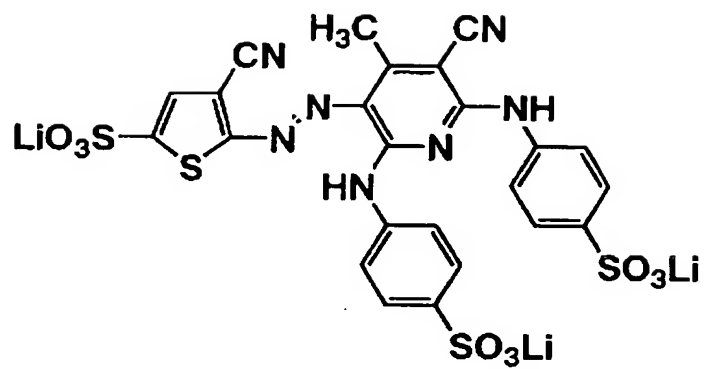


40

【 0 1 7 5 】

【 化 1 0 】

BS-1



10

BS-2

C.I. Direct Yellow 86

20

BS-3

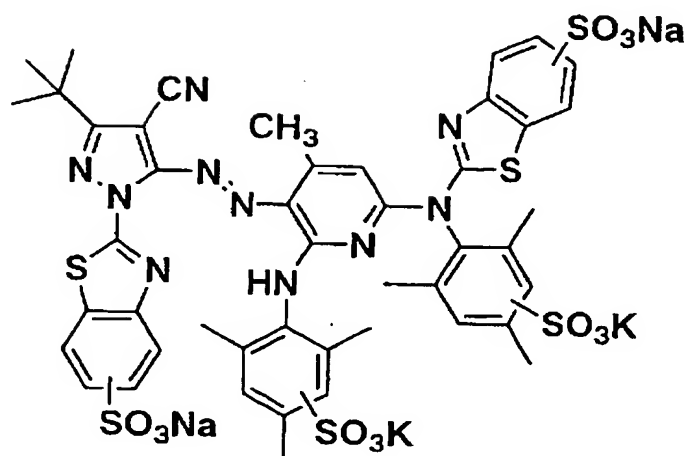
C.I. Direct Yellow 120

30

【0176】

【化11】

A



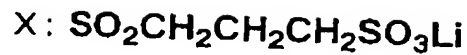
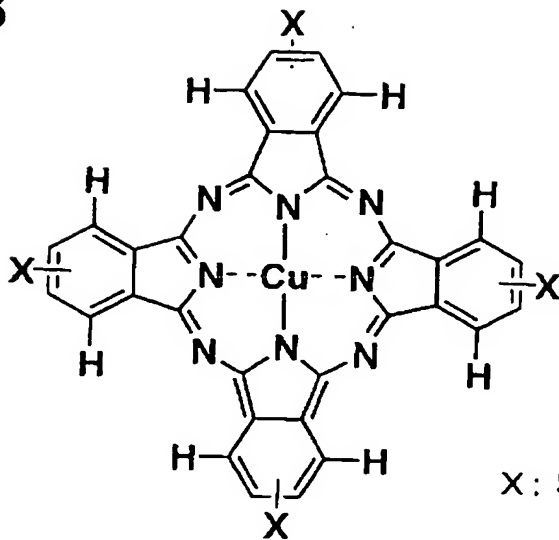
40

【0177】

【化12】

50

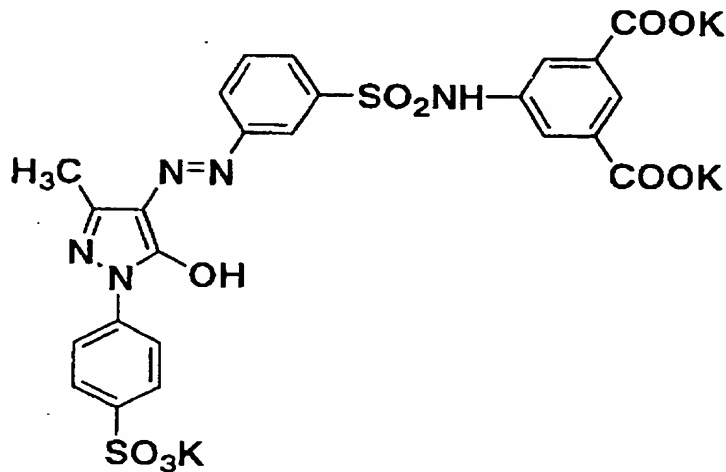
B



【0178】

【化13】

C



【0179】

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのブラックインクのカートリッジに装填し、その他のカラーインクはPM-950Cのインクを用いて、グレーの画像パターンと文字のパターンが組み込まれた画像を印字させた。ここには、JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字したものも含まれている。また、これとは別にISO/JIS 12640のテスト画像チャートを用いて画像の色調を目視評価した。受像シートは富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

【0180】

(評価実験)

1) 吐出安定性については、カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後機械を止め、15℃30%RHの環境にプリンターを72時間放置し、その後A4 100枚出力し、以下の基準で評価した。

10

20

30

40

50

A : 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し  
 B : 印字の乱れのある出力が発生する  
 C : 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

#### 【0181】

2) ブラック色素の画像保存性については、印字サンプルを用いて、以下の評価を行った。

▲1▼光堅牢性は印字直後の画像濃度  $C_i$  を X-rite 310 にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光 (8万5千ルクス) を14日照射した後、再び画像濃度  $C_f$  を測定し染料残存率  $C_f / C_i * 100$  を求め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

▲2▼熱堅牢性については、80℃70%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310 にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

▲3▼耐オゾン性については、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1, 1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター (モデル: OZG-EM-01) を用いて設定した。

何れの濃度でも染料残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

#### 【0182】

3) 黒のしまりについては下記の方法で評価した。黒インク単独で濃度が段階的に変化したグレーの階段パターンを、上記受像シート画彩の他に、エプソン社純正PM写真用紙、ならびに上質紙に印字し、白色蛍光灯、昼光色タイプ蛍光灯、60Wのフィラメント電球のそれぞれの下で画像観察し、いずれの光源下、いずれの受像紙でもグレーパターンに大きな変化の生じないものをA、受像紙種によってグレーパターンが変化してしまうものをB、光源、受像紙いずれにおいても変化が著しいものをCとした。

得られた結果を表に示す。

#### 【0183】

【表8】

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O <sub>3</sub> 堅牢性	黒のしまり
PM-950C(Bk) (比較例)	A	B	B	C	A
Bk-101(比較例)	A	A	A	A	C
Bk-102(比較例)	A	A	A	A	C
Bk-103(比較例)	B	C	B	C	A
Bk-104(比較例)	B	C	B	C	B
Bk-105(比較例)	A	A	A	A	B
Bk-106(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-107(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-108(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-109(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-110(本発明)	A	A	A	A	A

#### 【0184】

表の結果から、本発明のインクを使用した系ではすべての性能で比較例に対して勝ってい



ることがわかった。特に、本発明の系では黒の画像の締まりに変化がなく、良好な状態を保っていた。

#### 【0185】

(比較例)

実施例1において、ブラックインクBk-101~Bk-110の調製の際に、粗インク調製用の水として二酸化マンガンを助剤として除鉄曝気した井水を使用した以外は、実施例1と同じ操作により、比較用ブラックインク液 Bk-111~Bk-120を調製し、実施例1と同じ方法で評価を行った。原子吸光法によって求めたBk-111~Bk-120中の重金属イオン濃度及び鉄イオン濃度測定したところ、いずれの試料も鉄イオン濃度は0.13~0.16 mmol/lの範囲で、遷移金属イオン濃度の総和は0.17~0.21 mmol/lの範囲であった。

また、吐出安定性は、いずれもBランクであり、光堅牢性はCランクであり、対オゾン堅牢性もいずれもCランクであった。すなわち水性インク中に重金属イオンを含むことによって、吐出安定性が低下するだけでなく、意外にも光堅牢性や対オゾン堅牢性などラジカル機構が関与すると見られる色素分解が促進されるという結果が示された。

#### 【0186】

【発明の効果】

分光吸収曲線の半値幅が広く、強制褪色速度定数 ( $k_{dec}$ ) が  $5.0 \times 10^{-2}$  [hour<sup>-1</sup>] 以下で、かつ該インク中の遷移金属イオン含有量が、0.1 mmol/l以下である本発明のインクにより、画像品質の経時劣化耐性をも含めた画像の耐久性に優れ、かつ黒色画像の品質にも優れたインクジェット用ブラックインクを提供することができる。

-----  
フロントページの続き

(72)発明者 田口 敏樹

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC01

2H086 BA01 BA53 BA56 BA60

4J039 BC39 BE02 EA19 GA24